

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

009384131

WPI Acc No: 1993-077609/199310

Delayed-release alkali metal carbonate prods. with lower water dissolution rate - for inhibiting lime pptn. during washing or cleaning, prepd. e.g. by partially coating untreated alkali metal carbonate

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: BLOCK C; DOLHAINE H; HACHGENEI J; POETHKOW J; SCHREIBER G; UPADEK

H

Number of Countries: 018 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4128826	A1	19930304	DE 4128826	A	19910830	199310 B
WO 9305133	A1	19930318	WO 92EP1934	A	19920822	199312

Priority Applications (No Type Date): DE 4128826 A 19910830

Cited Patents: DE 2437173; EP 94723; FR 2396076; US 4347152

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 4128826	A1		9	C11D-003/10	
------------	----	--	---	-------------	--

WO 9305133	A1	G	26	C11D-003/10	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE

Abstract (Basic): DE 4128826 A

New delayed-release forms of alkali metal carbonates (M_2CO_3) have a lower dissolution rate than untreated M_2CO_3 in water at 15-95 deg.C and are produced by (a) fusing untreated M_2CO_3 , cooling the melt, and grinding the prod. so that no more than 10 wt.% of the particles have a dia. below 0.8 mm., or (b) at least partially coating untreated M_2CO_3 .

USE/ADVANTAGE - When the prods. are used in washing or cleaning operations employing hard water, esp. as components of detergent formulations, they reduce lime incrustation of textiles or solid surfaces by inhibiting $CaCO_3$ pptn.

In an example, Na_2CO_3 with a particle size of 0.2-2 mm. ('V-Soda') was coated with 8.1% of a 1:1 mixt. of 8-10C fatty acids and stearic acid. In dissolution tests in deionised water at room temp. using 0.5 g. Na_2CO_3 per 100 ml. H_2O , the amt. of Na_2CO_3 dissolved after 10, 20, 40, 60, 120 and 180 sec. was 7, 42, 78, 89, 96 and 100% respectively. The corresp. values for 'V-Soda' were 51, 79, 96, 99, 100 and 100% respectively

Dwg.0/0

Derwent Class: D25

International Patent Class (Main): C11D-003/10

International Patent Class (Additional): C11D-011/00; D06L-001/12

?

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 3/10, 11/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05133</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01934</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. August 1992 (22.08.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 28 826.2 30. August 1991 (30.08.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 1, D-5000 Köln (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf (DE). HACHGENE1, Johannes [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-Barth-Straße 109, D-4000 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler-Richtweg 79, D-4000 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-4030 Ratingen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01934</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. August 1992 (22.08.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 28 826.2 30. August 1991 (30.08.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 1, D-5000 Köln (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf (DE). HACHGENE1, Johannes [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-Barth-Straße 109, D-4000 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler-Richtweg 79, D-4000 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-4030 Ratingen (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01934</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. August 1992 (22.08.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 28 826.2 30. August 1991 (30.08.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 1, D-5000 Köln (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf (DE). HACHGENE1, Johannes [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-Barth-Straße 109, D-4000 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler-Richtweg 79, D-4000 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-4030 Ratingen (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: WASHING AND/OR CLEANING PROCESS</p> <p>(54) Bezeichnung: WASCH- UND/ODER REINIGUNGSVERFAHREN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A washing and/or cleaning process should counteract the formation of incrustations without the use of substances that prevent or delay the deposit of calcium carbonate on hard surfaces or textile fabrics, for example polymer polycarboxylates. According to the invention, the formation of calcium carbonate in amounts that exceed the solubility product of calcium carbonate at temperatures between 15 and 95 °C is reduced or avoided by delaying the supply of alkali carbonate to the washing, rinsing and cleaning preparation. For that purpose, the alkali carbonate is added later on to the preparation or a treated alkali carbonate is used whose speed of dissolution at temperatures between 15 and 95 °C is slower than that of untreated alkali carbonate.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es sollte ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren bereitgestellt werden, bei dem der Bildung von Inkrustationen entgegengewirkt wird, ohne auf den Einsatz von Stoffen, welche die Deposition von Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben verhindern bzw. verzögern, beispielsweise polymere Polycarboxylate, angewiesen zu sein. Erfindungsgemäß wird die Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C überschreiten, verringert bzw. vermieden, indem Alkalicarbonat der Wasch, Spül- und Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird. Dies kann dadurch erfolgen, daß das Alkalicarbonat später zur Flotte hinzugegeben wird oder daß ein behandeltes Alkalicarbonat eingesetzt wird, dessen Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C geringer ist als die des unbehandelten Alkalicarbonats.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

"Wasch- und/oder Reinigungsverfahren"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen, neue Mittel, welche in diesem Verfahren eingesetzt werden, sowie Verfahren zur Herstellung der neuen Mittel.

Es ist allgemein bekannt, daß in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0 °d ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel mit üblichen Inhaltsstoffen, zu denen auch Alkalicarbonate gehören, gegeben wird, Inkrustationen durch die Bildung von schwerlöslichem Calciumcarbonat hervorgerufen werden. Zwar werden in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren heutzutage Mittel eingesetzt, die Buildersubstanzen enthalten, deren Aufgabe unter anderem darin besteht, der Bildung von Calciumcarbonat und somit der Entstehung von Inkrustationen entgegenzuwirken. Zu den modernen und bedeutendsten Buildersubstanzen der modernen Zeit gehören die Alumosilikate, insbesondere Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Ein Nachteil dieser Zeolithe besteht jedoch darin, daß in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, bei denen Mittel eingesetzt werden, die sowohl Zeolith als auch Alkalicarbonat enthalten, die Bildung des schwerlöslichen Calciumcarbonats aus Alkalicarbonat und dem Härtebildner des Wassers schneller erfolgt als der Kationenaustausch durch die Buildersubstanz Zeolith. Um störende Inkrustationen zu vermeiden, ist es daher erforderlich, den in den Wasch- und/oder Reinigungsverfahren eingesetzten Mitteln weitere Verbindungen, beispielsweise polymere Polycarboxylate zuzusetzen, welche verhindern sollen, daß sich das entstandene Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben niederschlägt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren bereitzustellen, bei dem Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel mit

üblichen Inhaltsstoffen, eingesetzt werden sollen, und bei dem der Bildung von Inkrustationen aber entgegengewirkt wird, ohne daß man auf den Einsatz von Stoffen, welche die Deposition von Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben verhindern beziehungsweise verzögern, beispielsweise polymere Polycarboxylate, angewiesen ist. Eine weitere Aufgabe bestand darin, Alkalicarbonat in einer neuen Anbietungsform bereitzustellen, welche in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsverfahren beziehungsweise in den dort eingesetzten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei beim Einsatz eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels mit üblichen Inhaltsstoffen die Bildung von Inkrustationen dadurch verringert wird, daß die durch den Zusatz von Alkalicarbonat zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0 °d hervorgerufene Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C überschreiten, verringert beziehungsweise vermieden wird, indem das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird.

Vorzugsweise wird das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte derart zeitverzögert zur Verfügung gestellt, daß in der ersten Minute, insbesondere in den ersten 2 Minuten und mit besonderem Vorteil in den ersten 10 Minuten, beispielsweise nach 3, 4, 5 oder 6 Minuten, nach der Zugabe des Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels zur Flotte 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% weniger Alkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge Alkalicarbonat, zur Verfügung gestellt wird, als dies bei derselben Gesamtmenge Alkalicarbonat, die über ein herkömmliches alkalicarbonathaltiges Mittel mit üblicher Zusammensetzung eingebracht wird, der Fall ist. Das Alkalicarbonat kann in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch zeitverzögert zur Verfügung gestellt werden, daß ein behandeltes Alkalicarbonat, das durch Modifizierung eines unbehandelten Alkalicarbonats erhalten wurde und eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt, separat mit einem

- 3 -

Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte oder als Bestandteil eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte eingebracht wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Alkalicarbonat dadurch zeitverzögert zur Verfügung gestellt, daß die Zugabe eines behandelten oder unbehandelten Alkalicarbonats zur Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten, nach der Zugabe eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels, das kein Alkalicarbonat enthält, erfolgt.

Unter einem "unbehandelten Alkalicarbonat" wird im Rahmen dieser Offenbarung ein handelsübliches Alkalicarbonat verstanden, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des "behandelten Alkalicarbonats" dient. Beispiele für diese im Handel erhältlichen Alkalicarbonate sind sowohl leichte als auch verdichtete, pulverförmige oder granulare Alkalicarbonate mit einem Schüttgewicht zwischen 300 und 1 200 g/l sowie walzenkomprimierte Alkalicarbonate in Schülpen-Form. Diese unbehandelten Alkalicarbonate können zum Beispiel bei den Firmen Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland, Sodawerk Bernburg GmbH, Bundesrepublik Deutschland, oder Deutsche Solvay-Werke GmbH bezogen werden. Vorzugsweise wird als unbehandeltes Alkalicarbonat ein Natriumcarbonat, insbesondere ein wasserhaltiges oder wasserfreies granuliertes oder kristallisiertes Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1 200 g/l, mit besonderem Vorteil zwischen 800 und 1 000 g/l, eingesetzt, wobei letzteres mindestens zu 85 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 200 und 2 000 µm und zu maximal 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 200 µm besteht.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform das behandelte Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt. Dabei ist ein behandeltes Alkalicarbonat bevorzugt, das durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und durch das anschließende Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhalten wird, wobei maximal 10 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser kleiner 0,8 mm und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser zwischen 0,8 und 2 mm aufweisen.

...

Insbesondere ist jedoch ein behandeltes Alkalicarbonat bevorzugt, welches unbehandeltes oder durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und anschließendes Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhaltenes behandeltes Alkalicarbonat enthält und teilweise oder ganz umhüllt ist. Dabei tritt der Effekt einer geringeren Lösegeschwindigkeit in Wasser des behandelten Alkalicarbonats gegenüber dem unbehandelten Alkalicarbonat bereits dann auf, wenn nur geringe Teile der gesamten Oberfläche des unbehandelten Alkalicarbonats umhüllt sind. Vorteilhafterweise sind dabei jedoch 10 bis 100 %, vorzugsweise 30 bis 100 % und insbesondere 50 bis 100 % der gesamten Oberfläche des unbehandelten Alkalicarbonats umhüllt. Die Umhüllungssubstanz kann dementsprechend in einem sehr variablen Gewichtsverhältnis Umhüllungssubstanz : Alkalicarbonat eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält behandeltes, umhülltes Alkalicarbonat 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-% und mit besonderem Vorteil 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, an Umhüllungssubstanz.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die behandelten Alkalicarbonat-Umhüllungssubstanzen, die Aniontenside in ihrer Säureform sind. Geeignete Aniontenside in ihrer Säureform sind beispielsweise solche vom Typ der organisch derivatisierten Sulfonsäuren und Schwefelsäuren. Als Derivate vom Sulfonsäure-Typ kommen vorzugsweise Alkylarylsulfonsäuren, insbesondere C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren, C₈-C₁₈-Alkylsulfonsäuren, einfach oder mehrfach ungesättigte C₈-C₂₂-Alkylensulfonsäuren, insbesondere monoethylenisch ungesättigte C₈-C₂₂-Alkylensulfonsäuren, sowie Sulfonsäuren von Mono- und/oder Polycarbonsäuren, insbesondere α -Sulfosäuren und Sulfobernsteinsäure, in Betracht.

Geeignete organische Derivate vom Schwefelsäure-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs (Alkylschwefelsäuren), das heißt aus C₈-C₁₈-Alkoholen, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-methyl-verzweigte C₉-C₁₁-

Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, sind geeignet. Ebenso eignen sich Fettsäuremonoglycerid-Schwefelsäuren.

Als weitere Aniontenside in ihrer Säureform sind Fettsäuren aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten C₈-C₂₈-Fettsäuren oder Gemische davon zu nennen. Geeignet sind insbesondere natürliche Fettsäuregemische, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäuren zusammengesetzt sind. Insbesondere sind längerkettige Fettsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen, gegebenenfalls im Gemisch mit kürzerkettigen Fettsäuren mit 8 bis 10 C-Atomen bevorzugt. Besonders bevorzugte Fettsäuren sind Stearinsäure und iso-Stearinsäure beziehungsweise deren Mischungen.

Weitere geeignete Aniontenside in ihrer Säureform sind die fluorierten beziehungsweise perfluorierten Derivate der genannten Schwefelsäure-Derivate, Sulfonsäure-Derivate und der Fettsäuren.

Das behandelte Alkalicarbonat enthält vorzugsweise Aniontenside in ihrer Säureform zu 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Insbesondere enthalten die behandelten Alkalicarbonate organische Derivate der Schwefelsäure und der Sulfonsäure, beispielsweise C₈-C₁₈-Alkylschwefelsäure und C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus unbehandeltem Alkalicarbonat und Aniontensid in Säureform. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonate an Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, wobei es besonders vorteilhaft sein kann, wenn die behandelten Alkalicarbonate als Umhüllungssubstanzen eine Mischung aus Fettsäuren beziehungsweise einem Fettsäuregemisch und organischen Derivaten der Schwefelsäuren oder der Sulfonsäuren, beispielsweise 2 bis 5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettsäuren beziehungsweise Fettsäure-Gemisch und 5 bis 15 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkylschwefelsäure oder C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, enthalten. Insbesondere sind jedoch behandelte Alkalicarbonate bevorzugt, die als Umhüllungssubstanzen eine Mischung aus Fettsäure beziehungsweise einem

Fettsäure-Gemisch und Alkalisilikaten, beispielsweise eine Mischung aus 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure beziehungsweise Fettsäure-Gemisch und aus 2 bis 10 Gew.-% amorphem Alkalisilikat enthalten.

Das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats mit Aniontensiden in ihrer Säureform kann in allen üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtungen durchgeführt werden. Vorzugsweise werden dabei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 150 °C, beispielsweise bis 100 °C und insbesondere zwischen 40 und 80 °C eingesetzt. In den Fällen, in denen behandeltes Alkalicarbonat durch das Umhüllen von unbehandeltem Alkalicarbonat mit Fettsäure beziehungsweise einem Fettsäure-Gemisch hergestellt wird, ist es besonders vorteilhaft, wenn das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure beziehungsweise des Fettsäuregemisches durchgeführt wird.

Weitere geeignete Umhüllungssubstanzen sind bekannte, nichttensidartige Schauminhibitoren, beispielsweise Silikone, vorzugsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffinen oder Wachsen. Insbesondere sind lineare oder verzweigte Dimethylpolysiloxane, die vorteilhafterweise eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 100 000 enthalten, bevorzugt. Dabei besitzen verzweigte Dimethylpolysiloxane, welche Carboxylat-Gruppen in den Seitenketten aufweisen, besonders vorteilhafte Eigenschaften. Die Silikone werden allein oder im Gemisch, insbesondere im Gemisch mit anderen Umhüllungssubstanzen eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der behandelten Alkalicarbonate an Silikonen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus unbehandeltem Alkalicarbonat und Umhüllungssubstanzen. Die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Silikonen wird wie oben beschrieben, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40 und 150 °C durchgeführt.

Weitere geeignete Umhüllungssubstanzen sind Feststoffe aus der Gruppe Calciumstearat, Mikrowachse, beispielsweise ein Mikropulver, das unter der Bezeichnung Hoechst-Wachs C^(R) bei der Firma Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland, erhältlich ist, amorphe und kristalline Alkalisilikate, Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, und natürliche

oder synthetische Schichtsilikate, insbesondere Smektite und Bentonite. Dabei werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe als Umhüllungssubstanz eingesetzt, die zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 40 µm bestehen. Die Alkalisilikate sind vorzugsweise amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis M_2O zu SiO_2 von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5 und insbesondere von 1 : 2,3 bis 1 : 4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium oder Kalium steht. Die Umhüllungssubstanz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren der genannten feinteiligen Feststoffe und aus Mischungen der feinteiligen Feststoffe mit anderen Umhüllungssubstanzen. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonate an Umhüllungssubstanzen aus feinteiligen Feststoffen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Vorteilhafterweise werden dabei Calciumstearat bis 8 Gew.-%, insbesondere bis 5 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 1 und 2 Gew.-%, und Mikrowachse in Mengen zwischen 1 und 20 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 10 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Alkalisilikate, vorzugsweise Natriumsilikate werden hingegen vorteilhafterweise in Mengen zwischen 1 und 90 Gew.-%, insbesondere zwischen 3 und 80 Gew.-%, eingesetzt, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat.

Das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats mit den genannten, vorzugsweise feinteiligen Feststoffen wird vorzugsweise in üblichen Misch-, Schüttel- und Granuliertvorrichtungen in einem Trockenmischverfahren durchgeführt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß das unbehandelte Alkalicarbonat mit den feinteiligen, vorzugsweise nur mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur der Umhüllungssubstanz liegen und vorzugsweise 60 °C, insbesondere 40 °C nicht überschreiten, trocken vermischt wird. In einer weiteren Ausführungsform, in der Mikrowachse als Umhüllungssubstanz eingesetzt werden, ist es insbesondere bevorzugt, daß nach dem trockenen Vermischen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen die Temperatur zur Verfestigung der Kernhülle mit dem Kern auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Umhüllungssubstanz erhöht wird, wobei die Temperatur vorzugsweise unter 150 °C und insbesondere unter 100 °C liegt.

Besonders vorteilhaft sind Umhüllungssubstanzen, die aus Dispersionen von nichtionischen Tensiden und mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen bestehen. Zu den geeigneten nichtionischen Tensiden zählen Anlagerungsprodukte von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid (EO) an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 2 bis 20 Mol, insbesondere von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel an die Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 EO an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Als nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Feststoffen gehören dabei synthetische und natürliche Alumosilikate, beispielsweise Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Weitere bevorzugte Alumosilikate sind Schichtsilikate, insbesondere Smektite und Bentonite. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis nichtionisches Tensid : Feststoff in den Dispersionen vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten behandelte Alkalicarbonat Umhüllungssubstanzen, die Mischungen aus Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden mit Aniontensiden in Säureform darstellen. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonat an Umhüllungssubstanzen aus Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat.

Die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden wird vorzugsweise wie die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Aniontensiden in ihrer Säureform durchgeführt. Dabei sind Temperaturen von 40 bis 100 °C und insbesondere von 60 bis 80 °C besonders bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats, wobei das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion der Umhüllungssubstanzen durchgeführt wird. Vorzugsweise wird das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung eines Alkalisilikats mit einem molaren Verhältnis M_2O zu SiO_2 von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5, wobei M für Natrium oder Kalium steht, durchgeführt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis 1 : 2,3 bis 1 : 4,0 erfolgt. Dabei wird vorteilhafterweise eine 10 bis 60 Gew.-%ige Lösung eines Alkalisilikats auf das unbehandelte Alkalicarbonat bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C, in einem Mischer oder Granulator, in einem warmen Luftstrom oder einer Wirbelschicht aufgesprüht. Das Verfahren kann in üblichen Mischern, beispielsweise vom Typ Lödige, Schugi oder Eirich, oder in üblichen Wirbelschicht-Vorrichtungen durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein festes Wasch-, Spül- und/oder Reinigungsmittel, das ein behandeltes Alkalicarbonat enthält. Bevorzugt sind dabei Mittel, insbesondere Schwerpulver mit einem Schüttgewicht zwischen 600 und 1 100 g/l, die behandeltes Alkalicarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthalten. Dabei können die Mittel nach den bekannten Granulier- und Extrudiermethoden sowie durch Vermischen mehrerer Basispulver oder Basisgranulate hergestellt werden. So können die Mittel beispielsweise dadurch erhalten werden, daß einem Mittel ohne Alkalicarbonat, das nach den üblichen Sprüh-

trocknungs-, Granulier- oder Extrudiermethoden hergestellt wurde, das behandelte Alkalicarbonat trocken zugemischt wird.

Zu den weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch-, Sprüh- oder Reinigungsmitteln gehören vor allem Tenside wie Aniontenside, Niotenside, Amphotenside oder Kationtenside. Insbesondere bevorzugt sind anionische und nichtionische Tenside.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_9 - C_{15} -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} - C_{18} -Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, das heißt aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 - C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus

- 11 -

gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Als nichtionische Tenside sind insbesondere solche geeignet, die auch als Umhüllungssubstanz eingesetzt werden können. Der Gehalt der Mittel an vorzugsweise als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Builderbestandteile, die zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevor-

...

zugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten kann beispielsweise bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, betragen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht jedoch vor, daß die Wasch- und/oder Reinigungsmittel frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind anorganische Alkalisierungsmittel wie Silikate; insbesondere wird Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den weiteren üblichen Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate,

Peroxaphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch die Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden

und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind die bereits als Umhüllungssubstanzen genannten Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllensubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

B e i s p i e l e

Als unbehandeltes Alkalicarbonat wurde eine verdichtete calcinierte Soda (V-Soda) mit einem Schüttgewicht von ca. 900 g/l eingesetzt, wobei 0,1 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser oberhalb 2 mm und 2 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,2 mm aufwiesen (Handelsprodukt der Firma Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland).

Dieses unbehandelte Alkalicarbonat wurde - wie in den Beispielen 1 bis 5 aufgeführt - in ein behandeltes Alkalicarbonat überführt. Das behandelte Alkalicarbonat stellte in wässriger Lösung die Carbonationen im Vergleich zum unbehandelten Alkalicarbonat zeitverzögert zur Verfügung, das heißt die Lösegeschwindigkeit der behandelten Alkalicarbonate war kleiner als die Lösegeschwindigkeit des unbehandelten Alkalicarbonats. Die Lösegeschwindigkeit der Alkalicarbonat-Proben wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Dazu wurden 0,5 g des unbehandelten Alkalicarbonats beziehungsweise eine Menge an behandeltem Alkalicarbonat, welche 0,5 g unbehandeltes Alkalicarbonat enthielt, in 100 ml entionisiertem Wasser unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst beziehungsweise suspendiert und die Leitfähigkeit der Lösung beziehungsweise Suspension mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmeßzelle als Funktion der Zeit bestimmt. Da die Leitfähigkeit von Soda-Lösungen bis zu einem Konzentrationsbereich von 10 g/l annähernd linear proportional zur Konzentration der Lösung ist, kann aus dem Verhältnis Endleitfähigkeit zu Leitfähigkeit bei einem definierten Zeitpunkt direkt der Anteil an gelöster Soda bestimmt werden. Diese Anteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben eine gute Korrelation zu den Ergebnissen der gravimetrischen Carbonat-Bestimmung (Blitzfiltration, Trocknung, Wägung). Beiträge des Umhüllungsmaterials zur Leitfähigkeit wurden hierbei jedoch vernachlässigt: Bei der Berechnung der in Tabelle 1 angegebenen Werte wurde davon ausgegangen, daß die Leitfähigkeit ausschließlich durch die Carbonationen hervorgerufen wird. Das gilt exakt jedoch nur für die unbehandelte V-Soda. Für die Beispiele 1.1. bis 5.2. können die in

der Tabelle 1 angegebenen Werte als maximale Grenzwerte für den Anteil an gelöstem Natriumcarbonat angesehen werden.

In Tabelle 2 ist die verringerte Bildung von Calciumcarbonat in einem Zeolith/behandeltes Alkalicarbonat-System aufgeführt. Die Bildung von Calciumcarbonat als Konkurrenzreaktion zwischen Calcium-Ionenaustausch und Calciumcarbonat-Fällung wurde dabei folgendermaßen bestimmt:

Es wurden 2 g Zeolith NaA in Pulverform, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, und 1 g unbehandeltes Alkalicarbonat (V-Soda) beziehungsweise die Menge behandeltes Alkalicarbonat, die 1 g V-Soda enthielt, in 1 l einer CaCl_2 -Lösung mit einer Härte von 30 °d (entspricht 300 mg CaO) bei Raumtemperatur suspendiert. Die Suspension wurde 10 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit einer verdünnten Natronlauge, welche aus destilliertem Wasser und Natriumhydroxid hergestellt worden war und einen pH-Wert von etwa 9 aufwies, carbonatfrei gewaschen, 20 Stunden bei 120 °C getrocknet, gewogen und der Gehalt an Carbonat (berechnet als Calciumcarbonat) mikroanalytisch bestimmt. Dazu wurde der getrocknete Filterkuchen mit einer verdünnten 10 Gew.-%igen Schwefelsäure versetzt. Das entstandene Kohlendioxid wurde in eine wässrige, 25 Gew.-%ige, gewogene Kaliumhydroxidlösung geleitet, zurückgewogen und auf gefälltes Calciumcarbonat umgerechnet.

Beispiel 1

Es wurden die behandelten Alkalicarbonate 1.1. und 1.2. hergestellt:

- 1.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 8,1 Gew.-Teilen eines 1:1-Gemisches aus C₈-C₁₀-Fettsäure und Stearinsäure
- 1.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 8,1 Gew.-Teilen eines 1:1-Gemisches aus Stearinsäure und iso-Stearinsäure.

- 17 -

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda mit 8,1 Gew.-Teilen der angegebenen aufgeschmolzenen Fettsäuren bei 120 °C im Lödige-Mischer 20 Minuten vermischt.

Beispiel 2

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 2.1., 2.2. und 2.3. hergestellt:

- 2.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 1 Gew.-Teil Calciumstearat
- 2.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 2 Gew.-Teilen Calciumstearat
- 2.3. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen Calciumstearat.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda mit den angegebenen Mengen Calciumstearat in einem Turbula-Mischer vermengt. Die Schüttelzeiten betrugen 10 Minuten.

Beispiel 3

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 3.1. und 3.2. hergestellt:

- 3.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 2 Gew.-Teilen Hoechst-Wachs C (R) (Mikropulver)
- 3.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen Hoechst-Wachs C (R) (Mikropulver).

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

...

Beispiel 4

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 4.1., 4.2., 4.3. und 4.4. hergestellt:

- 4.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 4,2 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2,0.
- 4.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 7 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 3,4
- 4.3. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 4,0
- 4.4. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 10 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 4,0.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda in einem Lödige-Mischer mit einer 30 Gew.-%igen Wasserglas-Lösung des angegebenen Typs besprüht und bei 120 °C 2 Stunden getrocknet.

Beispiel 5

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 5.1. und 5.2. hergestellt:

- 5.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda, 7,5 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2,0 und 10 Gew.-Teile eines 1 : 1-Gemisches aus C₈-C₁₀-Fettsäure und Stearinsäure
- 5.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda, 4 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2,0 und 5,5 Gew.-Teile Stearinsäure.

- 19 -

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda in einem Lödige-Mischer mit einer 30 Gew.-%igen Wasserglas-Lösung des angegebenen Typs wie im Beispiel 4 besprüht und bei 120 °C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Alkalicarbonat wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Fettsäure beziehungsweise dem Fettsäure-Gemisch behandelt.

Tabelle 1: Anteile an gelöstem Natriumcarbonat in Gew.-%
(in 1.1. bis 5.2. sind Maximalwerte angegeben)

	Zeit in Sekunden								
	10	20	30	40	60	120	180	240	360
V-Soda	51	79		96	99	100			
1.1.	7	42		78	89	96	100		
1.2.	10	42		73	85	97	100		
2.1.	7		25		53	87	97	100	
2.2.	4		11		33	90	100		
2.3.	3		11		27	71	96	100	
3.1.	11		29		56	89	100		
3.2.	7		21		39	76	96	100	
4.1.	16	39		67	84	100			
4.2.	10	29		51	66	73		100	
4.3.	5	20		42	58	80	91	100	
4.4.	0	10		25	36	57	70		100
5.1.	0	5		19	24	49	63		78
5.2.	0	7		19	34	62	75		91

...

Tabelle 2: Calciumcarbonat-Gehalt im Filterkuchen

	Gehalt CaCO_3 im Filterkuchen in Gew.-%
V-Soda	10,4
V-Soda, zeitverzögerte Zugabe*	7,7
1.1.	7,2
1.2.	6,9
2.2.	6,8
2.3.	6,9
3.2.	4,8

* Zunächst wurde eine Suspension aus Zeolith-NaA-Pulver und CaCl_2 -Lösung wie oben angegeben hergestellt. Die Zugabe des unbehandelten Alkalicarbonats (V-Soda) erfolgte 2 Minuten später. Die weitere Durchführung erfolgte wie oben angegeben.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei beim Einsatz eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels mit üblichen Inhaltsstoffen die Bildung von Inkrustationen verringert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die durch den Zusatz von Alkalicarbonat zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0 °d hervorgerufene Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C überschreiten, verringert beziehungsweise vermieden wird, indem das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Minute, vorzugsweise in den ersten 2 Minuten und insbesondere in den ersten 10 Minuten, beispielsweise nach 3, 4, 5 oder 6 Minuten, nach der Zugabe des Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels zur Flotte 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% weniger Alkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge Alkalicarbonat, zur Verfügung gestellt wird als bei einem alkalicarbonathaltigen Mittel mit üblicher Zusammensetzung.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, welches ein behandeltes Alkalicarbonat enthält, das eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C als unbehandeltes Alkalicarbonat besitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe eines behandelten oder unbehandelten Alkalicarbonats zur Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten, nach der Zugabe eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels, das kein Alkalicarbonat enthält, erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als unbehandeltes Alkalicarbonat Natriumcarbonat, vorzugsweise wasserhaltiges oder wasserfreies, granuliertes oder kristallisiertes Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht zwischen 500 bis 1 200 g/l, vorzugsweise zwischen 800 und 1 000 g/l, wobei letzteres zu mindestens 85 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 200 und 2 000 µm und zu maximal 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 200 µm besteht, eingesetzt wird.
6. Behandeltes Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt und durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und anschließendes Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhalten wird, wobei maximal 10 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser kleiner 0,8 mm und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser zwischen 0,8 und 2 mm aufweisen.
7. Behandeltes Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95 °C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt, wobei das Alkalicarbonat teilweise oder ganz umhüllt ist.
8. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, an Umhüllungssubstanz enthält.
9. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Aniontenside in ihrer Säureform sind.
10. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Fettsäuren, vorzugsweise gesättigte oder ethylenisch ungesättigte C₈-C₂₈-Fettsäuren oder Gemische davon, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren, C₈-C₁₈-Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise monoethylenisch ungesättigte C₈-C₂₂-Alkylensulfonsäuren,

C₈-C₁₈-Alkylschwefelsäuren, α -Sulfofettsäuren, Sulfobernsteinsäure oder fluoridierte beziehungsweise perfluorierte Derivate dieser Säuren sind.

11. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Silikone, vorzugsweise lineare oder verzweigte Dimethylpolysiloxane, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse zwischen 1 000 und 100 000, enthalten, die allein oder im Gemisch mit anderen Umhüllungssubstanzen eingesetzt werden.
12. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanz ein oder mehrere Feststoffe aus der Gruppe von Calciumstearat, der Mikrowachse, Alkalisilikate, Zeolithe und Schichtsilikate sind.
13. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen, vorzugsweise von Zeolith und Schichtsilikaten, in nichtionischen Tensiden sind.
14. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 150 °C, beispielsweise bis 100 °C und insbesondere zwischen 40 und 80 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Umhüllungssubstanz Fettsäure beziehungsweise ein Fettsäure-Gemisch eingesetzt wird und das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure beziehungsweise des Fettsäure-Gemisches durchgeführt wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das unbehandelte Alkalicarbonat mit feinteiligen, vorzugsweise nur mäßig wasserlöslichen bis

wasserunlöslichen Feststoffen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur der Umhüllungssubstanz liegen und vorzugsweise 40 °C nicht überschreiten, trocken vermischt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem trockenen Vermischen die Temperatur zur Verfestigung der Kernhülle mit dem Kern auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Umhüllungssubstanz erhöht wird, wobei die Temperatur vorzugsweise unter 150 °C und insbesondere unter 100 °C liegt.
18. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion der Umhüllungssubstanzen durchgeführt wird.
19. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine 10 bis 60 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Alkalisilikats, das vorzugsweise ein molares Verhältnis $M_2O : SiO_2$, wobei M für Natrium oder Kalium steht, insbesondere $Na_2O : SiO_2$, von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5, insbesondere von 1 : 2,3 bis 1 : 4,0, besitzt, auf das unbehandelte Alkalicarbonat aufgesprüht wird, wobei das Aufsprühen vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C, in einem Mischer, einer Wirbelschicht oder in einem warmen Luftstrom erfolgt.
20. Wasch-, Spül- und/oder Reinigungsmittel, enthaltend ein behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 6 bis 13.

- 25 -

21. Waschmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es Zeolith in Waschmittelqualität, vorzugsweise Zeolith NaA in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, behandeltes Alkalicarbonat in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Waschmitteln enthält, das aber frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten ist.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C11D3/10; C11D11/00
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,2 437 173 (K.H. HENLEIN) 12 February 1976 see claims	1
A	FR,A,2 396 076 (AKZO) 26 January 1979 see claim 1; examples	1,7
A	US,A,4 347 152 (H.E. WIXON) 31 August 1982 see claim 1	1,7,12, 14
A	EP,A,0 094 723 (DE BLAUWE LIER) 23 November 1983 see page 5, line 9 - page 6, line 17; claims 1-4	1,7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 1993 (25.01.93)

Date of mailing of the international search report

28 January 1993 (28.01.93)

Name and mailing address of the ISA'

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9201934
SA 63582

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 25/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2437173	12-02-76	US-A- 4093417	06-06-78
FR-A-2396076	26-01-79	AT-B- 374826	12-06-84
		BE-A- 868474	16-10-78
		CH-A- 639416	15-11-83
		DE-A, C 2827571	11-01-79
		GB-A, B 2000177	04-01-79
		NL-A- 7805293	29-12-78
		SE-B- 439780	01-07-85
		SE-A- 7807255	28-12-78
US-A-4347152	31-08-82	US-A- 4260651	07-04-81
		AT-B- 366096	10-03-82
		AU-B- 528297	21-04-83
		AU-A- 3114977	07-06-79
		BE-A- 861435	31-03-78
		CA-A- 1094423	27-01-81
		CH-A- 633580	15-12-82
		DE-A, C 2752976	08-06-78
		FR-A, B 2372893	30-06-78
		GB-A- 1591518	24-06-81
		NL-A- 7713385	06-06-78
		SE-B- 435728	15-10-84
		SE-A- 7713165	03-06-78
		US-A- 4666740	19-05-87
		US-A- 4663194	05-05-87
EP-A-0094723	23-11-83	NL-A- 8201953	01-12-83
		JP-A- 58213100	10-12-83
		US-A- 4576727	18-03-86

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D3/10; C11D11/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,2 437 173 (K.H. HENLEIN) 12. Februar 1976 siehe Ansprüche	1
A	FR,A,2 396 076 (AKZO) 26. Januar 1979 siehe Anspruch 1; Beispiele	1,7
A	US,A,4 347 152 (H.E. WIXON) 31. August 1982 siehe Anspruch 1	1,7,12, 14
A	EP,A,0 094 723 (DE BLAUWE LIER) 23. November 1983 siehe Seite 5, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 17; Ansprüche 1-4	1,7
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. JANUAR 1993		28. 01. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		GRITTERN A.G.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201934
SA 63582

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/01/93.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2437173	12-02-76	US-A- 4093417	06-06-78
FR-A-2396076	26-01-79	AT-B- 374826	12-06-84
		BE-A- 868474	16-10-78
		CH-A- 639416	15-11-83
		DE-A, C 2827571	11-01-79
		GB-A, B 2000177	04-01-79
		NL-A- 7805293	29-12-78
		SE-B- 439780	01-07-85
		SE-A- 7807255	28-12-78
US-A-4347152	31-08-82	US-A- 4260651	07-04-81
		AT-B- 366096	10-03-82
		AU-B- 528297	21-04-83
		AU-A- 3114977	07-06-79
		BE-A- 861435	31-03-78
		CA-A- 1094423	27-01-81
		CH-A- 633580	15-12-82
		DE-A, C 2752976	08-06-78
		FR-A, B 2372893	30-06-78
		GB-A- 1591518	24-06-81
		NL-A- 7713385	06-06-78
		SE-B- 435728	15-10-84
		SE-A- 7713165	03-06-78
		US-A- 4666740	19-05-87
		US-A- 4663194	05-05-87
EP-A-0094723	23-11-83	NL-A- 8201953	01-12-83
		JP-A- 58213100	10-12-83
		US-A- 4576727	18-03-86

EPO FORM PM/3

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

